

124 (10), 112 (11), 110 (9), 98 (13), 97 (8), 96 (11), 86 (50), 85 (7), 84 (60), 83 (17), 82 (12), 71 (14), 70 (13), 69 (10), 58 (5), 57 (6), 56 (33), 55 (55), 54 (15), 53 (7), 44 (92), 43 (21), 42 (36), 41 (53), 40 (5), 39 (18), 30 (85).

4.3. *N*-(ϵ -Amino- ϵ , ϵ -dideutero-pentyl)-2-äthyl-piperidin (**13**): Man hat 100 mg Nitril **5** wie unter 1.2. beschrieben mit 50 mg Lithiumaluminiumdeuterid reduziert. Massenspektrum: 200 (M^+ , 6), 172 (16), 171 (100), 127 (7), 126 (58), 124 (5), 112 (9), 110 (6), 98 (8), 97 (5), 96 (8), 88 (31), 86 (6), 85 (15), 84 (42), 83 (10), 82 (7), 71 (6), 70 (8), 69 (7), 68 (6), 58 (5), 57 (13), 56 (17), 55 (47), 54 (10), 53 (5), 44 (28), 43 (13), 42 (25), 41 (36), 39 (12), 32 (55), 30 (17).

4.4. *N*-(ϵ -Acetylamino-pentyl)-2-äthyl-piperidin (**17**): 50 mg Amin **9** wurden analog Versuch 1.4. acetyliert: Öl, Sdp. 140°. Massenspektrum: 240 (M^+ , 3), 212 (15), 211 (100), 128 (1), 127 (3), 126 (27), 124 (4), 112 (2), 110 (3), 98 (3), 96 (5), 86 (3), 84 (11), 56 (5), 55 (10), 44 (5), 43 (9), 42 (6), 41 (10).

4.5. *N*-(ϵ -Acetylamino- ϵ , ϵ -dideutero-pentyl)-2-äthylpiperidin (**21**): 50 mg **13** hat man analog Versuch 1.4. umgesetzt. Massenspektrum: 242 (M^+ , 2), 214 (18), 213 (100), 130 (1), 127 (5), 126 (38), 112 (3), 110 (5), 98 (6), 97 (5), 96 (7), 88 (5), 86 (6), 84 (13), 83 (9), 71 (5), 70 (5), 60 (6), 56 (10), 55 (22), 54 (3), 45 (11), 44 (11), 43 (35), 42 (15), 41 (20), 39 (6), 32 (22), 30 (7).

4.6. *N*-(δ -Amidocarbonyl-butyl)-2-äthyl-piperidin (**28**): 1 g **5** wurde analog Versuch 3.8. partiell verseift. Smp. nach Umlösen aus Äthanol 85°. IR. (KBr): 3390, 3226 ($-\text{NH}_2$), 1684 (Amidbande I), 1642 (Amidbande II). Massenspektrum: 212 (M^+ , 6), 184 (13), 183 (100), 127 (6), 126 (53), 112 (6), 110 (4), 101 (6), 100 (65), 99 (14), 98 (8), 97 (6), 96 (5), 86 (10), 84 (28), 83 (10), 82 (10), 73 (10), 72 (15), 71 (8), 70 (14), 69 (10), 68 (5), 59 (65), 58 (5), 57 (25), 56 (41), 55 (45), 54 (18), 45 (6), 44 (65), 43 (35), 42 (24), 41 (43), 39 (13), 31 (15), 30 (10).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 9. Mitteilung: F. LEUZINGER, M. HESSE & H. SCHMID, *Helv.* **57**, 1641 (1968).
 [2] M. M. BADAWI, A. GUGGISBERG, P. V. D. BROEK, M. HESSE & H. SCHMID, *Helv.* **57**, 1813 (1968).
 [3] M. SPITELLER-FRIEDMANN & G. SPITELLER, *Mh. Chem.* **96**, 104 (1965).
 [4] C. DJERASSI & C. FENSELAU, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5752 (1965).
 [5] J. FLAVÍK, L. DOLEJŠ, K. VOKÁČ & V. HANUŠ, *Coll. czech. chem. Comm.* **30**, 2864 (1965); J. M. Tesarek, W. J. RICHTER & A. L. BURLINGAME, *Organic Mass Spectrometry* **7**, 139 (1968); H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI & D. H. WILLIAMS, «Mass Spectrometry of Organic Compounds», S. 203 Holden-Day Inc., San Francisco 1967.
 [6] S. G. POWELL & W. M. DEHN, *J. Amer. chem. Soc.* **39**, 1717 (1917).
 [7] A. GALAT, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3945 (1948).
 [8] E. SCHLITTLER & J. HOHL, *Helv.* **35**, 29 (1952).

213. Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe bei Polypeptiden III. Optische Aktivität von intra- und intermolekularen Charge Transfer-Absorptionsbanden¹⁾

von P. Moser

Laboratorium für Molekularbiologie, Eidg. Techn. Hochschule, 8006 Zürich

(6. IX. 68)

Summary. Optical activity, *i. e.* circular dichroism (CD) and optical rotatory dispersion (ORD) associated with charge-transfer (CT) absorption bands were found for intra- and intermolecular electron-donor-acceptor (EDA)-complexes containing centers of configurational asymmetry.

¹⁾ Diese Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt 3426) unterstützt. Mitteilungen I und II dieser Reihe, s. [1] und [2].

In N^α -(4-nitrophthaloyl)-*p*-dimethylamino-L-phenylalanine methyl ester, a representative for intramolecular complexes, the contribution to the CD spectrum afforded by the CT absorption bands could be determined. It consists of two broad bands, one centered at 24500 cm^{-1} with a rotational strength of $R = -0.19 \cdot 10^{-40}$ and a dissymmetry factor of $g = -1.0 \cdot 10^{-3}$, the shorter wavelength band centered at 29000 cm^{-1} with $R = -0.22 \cdot 10^{-40}$. Both bands coincide with the corresponding CT absorption bands. Optical activity in other intramolecular CT-complexes of the same type is also reported.

An intermolecular complex between the optically active donor N^α -acetyl-*p*-dimethylamino-L-phenylalanine methyl ester and the inactive acceptor 4-nitrophthalimide shows a single CD band at 20600 cm^{-1} . In a binding experiment, the area under the CD curve is used to calculate the equilibrium constant. Within the limits of error, the same value of the association constant ($K = 3.2\text{ l/mol}$, 25°C , chloroform) is found as in a binding experiment using the absorption at 21000 cm^{-1} as the intensive parameter. Thus, CD constitutes a new method for evaluating binding constants in intermolecular EDA complexes. Values of $R = -0.84 \cdot 10^{-40}$ and $g = -8.2 \cdot 10^{-4}$ were found for the intermolecular complex.

1. Einführung. – Eine interessante Anwendung von Elektronen-Donator-Acceptor-(EDA)-Komplexen, oder Charge-Transfer-(CT)-Komplexen, wie sie oft genannt werden (Übersichten bei BRIEGLEB [3], MULLIKEN & PERSON [4], ANDREWS & KEFFER [5]), als «spektroskopischer Maßstab» ist in letzter Zeit diskutiert worden [1] [2]. In unserem Labor wurde in Vorversuchen festgestellt [1] [2], dass die Möglichkeit besteht, Aussagen über die Konformation von Polypeptiden in Lösung zu machen, indem an bekannten Stellen im Polypeptid natürliche oder künstliche Aminosäuren mit Donator- bzw. Acceptor-Eigenschaften eingebaut werden, die bei günstiger gegenseitiger Lage typische CT-Absorptionsbanden zeigen.

Da die MO-Theorie [6] [7] Überlappung zwischen den Orbitalen von Donator und Acceptor voraussetzt ($\pi - \pi$, $n - \pi$), kann aus Lage und Intensität der CT-Banden durch Vergleich mit geeigneten intramolekularen Modellkomplexen erkannt werden, ob sich Donator und Acceptor innerhalb etwa $3\text{--}5\text{ \AA}$ voneinander befinden. Bis jetzt ist allerdings über die Eigenschaften von intramolekularen EDA-Komplexen noch wenig bekannt [1] [2] [8].

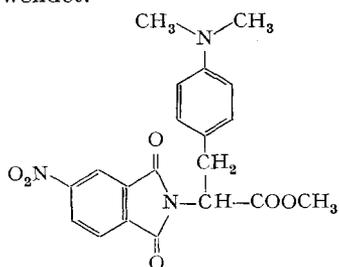
Grössere Abstände um $15\text{--}30\text{ \AA}$ können mit Hilfe der Methode des zwischenmolekularen Anregungsenergieüberganges gemessen werden [9], wenn der eine Partner eine durch den andern löschbare oder sensibilisierbare Fluoreszenz besitzt.

Falls CT-Banden in einer asymmetrischen Umgebung optisch aktiv werden, können durch die Beobachtung einer optischen Rotationsdispersion (ORD) bzw. eines Zirkulardichroismus (CD) im Bereiche der CT-Banden zusätzliche Informationen zur Konformationsaufklärung gewonnen werden. Zum ersten Mal wurde von BRIEGLEB, KUBALL & HENSCHEL [10] [11] eine optische Aktivität von CT-Banden bei intermolekularen Komplexen zwischen optisch aktiven Donatoren und inaktiven Acceptoren, bzw. zwischen aktiven Acceptoren und inaktiven Donatoren, begründet und nachgewiesen. Es wurde – wie erwartet – festgestellt, dass der Dissymmetriefaktor g [12] klein ist (zwischen 3 und $20 \cdot 10^{-4}$), da es sich beim CT-Übergang um einen erlaubten elektrischen Dipolübergang handelt. Ferner haben LISTOWKY *et al.* [13] den COTTON-Effekt bei 375 nm im Flavin-Adenin-Dinucleotid einer intramolekularen Komplexabsorptionsbande zugeschrieben.

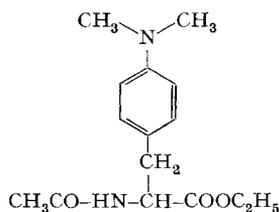
Die in unserem Laboratorium synthetisierten und bereits beschriebenen Verbindungen [2] erlauben es, an ein- und demselben Donator-Acceptor-System die optische

Aktivität sowohl der intra- als auch der entsprechenden intermolekularen Charge-Transfer-Banden zu untersuchen und zu vergleichen.

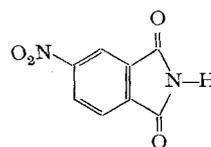
Am geeignetsten erwies sich das System N,N-Dimethylanilin (Donator, D) mit 4-Nitropthtalimid (Acceptor, A), da hier die CT-Absorptionsbande genügend von den Absorptionsbanden der Komponenten getrennt ist. Eine gut erkennbare intramolekulare CT-Bande weist das Aminosäurederivat N^α-(4-Nitropthtalyl)-*p*-dimethyl-amino-L-phenylalanin-methylester (I) auf. Intermolekulare Komplexe wurden an den Paaren N^α-Acetyl-*p*-dimethylamino-L-phenylalanin-äthylester (II) mit 4-Nitropthtalimid (III) (optisch aktiver Donator mit inaktivem Acceptor) und N^α-(4-Nitropthtalyl)-L-alanin-methylester (IV) mit N,N-Dimethyl-*p*-toluidin (DMpT) (V) (optisch aktiver Acceptor mit inaktivem Donator) untersucht. Für Differenzabsorptionsspektren wurde als Referenzsubstanz noch N^α-(4-Nitropthtalyl)-glycin-äthylester (VI) verwendet.



I N^α-(4-Nitropthtalyl)-*p*-dimethyl-amino-L-phenylalanin-methylester



II N^α-Acetyl-*p*-dimethylamino-L-phenylalanin-äthylester



III 4-Nitropthtalimid

2. Experimenteller Teil. – 2.1. *Chemische Verbindungen.* Die Synthese der hier verwendeten Verbindungen (ausser IV²⁾) wurde in einer vorangegangenen Arbeit beschrieben [2]. Sie wurden alle vor Gebrauch mehrfach umkristallisiert und waren analytisch und chromatographisch rein. Die Lösungsmittel Äthanol (FLUKA) und Chloroform (MERCK) waren von spektroskopischer Qualität.

2.2. *Absorptionsspektren und Bestimmung der Komplexgleichgewichtskonstanten.* Die Spektren wurden mit einem Spektrophotometer BECKMAN, Mod. DK-2A, wie in [2] beschrieben, aufgenommen. Beim intermolekularen Komplex wurden die Gleichgewichtskonstante $K = c_{1,2}/c_1 \cdot c_2$ [l/Mol] und der Komplexextinktionskoeffizient $\epsilon_{1,2}$ mit Hilfe der Beziehung (1) [14] [2] bestimmt:

$$\frac{A_{1,2}}{c_1 \cdot c_2} = K \left(\epsilon_{1,2} - \frac{A_{1,2}}{c_1} \right); \quad c_2 \gg c_{1,2} \quad (1)$$

Hier sind c_1 und c_2 die eingewogenen und c_1 und c_2 die in der Lösung frei vorhandenen Konzentrationen der unter- bzw. überschüssigen Komponenten, $c_{1,2}$ die Komplexkonzentration und $A_{1,2}$ die Komplexabsorption bei einer bestimmten Wellenlänge, korrigiert für die Absorptionen der Komponenten 1 und 2, wobei A die gemessenen Absorption ist:

$$A_{1,2} = A - (c_1 - c_{1,2}) \epsilon_1 - (c_2 - c_{1,2}) \epsilon_2 \quad (2)$$

Die minimalen Fehler von K und $\epsilon_{1,2}$ sind abhängig von K und vom höchsten erreichbaren Sättigungsgrad $\bar{s} = c_{1,2}/c_1$, und betragen theoretisch bei den in dieser Arbeit gefundenen $K = 3,5$ und $\bar{s}_{max} = 0,6$ (s. hinten) etwa $\pm 3\%$ [15]. In Wirklichkeit ist der Fehler der Einzelbestimmung jedoch wesentlich grösser als dieser minimale Fehler. Aus dem mehrfachen Durchführen desselben Experimentes kann gezeigt werden, dass K und $\epsilon_{1,2}$ mit einem Fehler von ca. $\pm 10\%$ behaftet sind.

²⁾ Die Synthese von IV erfolgte analog zur Synthese der Verbindung VI.

2.3. *ORD- und CD-Spektren.* ORD- und CD-Spektren wurden mit dem Spektropolarimeter JASCO, Mod. ORD/UV 5 mit CD-Zusatz, aufgenommen. Die ORD-Skala wurde mit einer Rohrzuckerlösung ($\alpha_D, 1\text{ cm}, 10\text{ g/dl} = 0,665^\circ$) und die CD-Skala mit einem Testpräparat [(Co-*l*-pn₃] Br₃, geliefert durch JASCO) geeicht. Die 1-cm- oder 1-mm-Zellen wurden mit Hilfe eines Thermostatenmantels auf $(25 \pm 0,1)^\circ$ thermostatisiert.

Die ORD-Daten werden in Form der *molekularen Drehung* $[\Phi]$ gemäss (3) angegeben, wobei c die Konzentration in Mol/l und l die Länge der Zelle in cm ist. Die Einheit von $[\Phi]$ ist $[\text{grad} \cdot \text{l}/\text{Mol} \times \text{cm}] \cdot 100$. Die Daten wurden nicht durch Multiplikation mit dem LORENTZ-Faktor auf den Vakuum-Wert bezogen.

$$[\Phi] = \alpha \cdot 100/c \cdot l \quad (3)$$

Die beim CD gemessene Absorptionsdifferenz zwischen links- und rechts-zirkular polarisiertem Licht, $(A_l - A_r)$, wurde in die *molekulare Elliptizität* $[\Theta]$ umgerechnet:

$$[\Theta] = 3300 \cdot \frac{A_l - A_r}{c \cdot l} = 3300 \cdot \Delta \epsilon \quad (4)$$

Die Einheit von $[\Theta]$ ist ebenfalls $[\text{grad} \cdot \text{l}/\text{Mol} \cdot \text{cm}] \cdot 100$, $\Delta \epsilon = \epsilon_l - \epsilon_r$. Um eine gute spektrale Auflösung zu gewährleisten, wurde die Spaltbreite so klein als möglich eingestellt. Durch entsprechende Verdünnung der Lösungen wurde die Absorption der Lösungen unter 2,5 gehalten. Die Messfehler des CD sind von der Grösse des CD und von der Wellenlänge abhängig, wobei Reproduzierbarkeit und Signal/Rausch-Verhältnis die bestimmenden Grössen sind.

Die zu erwartende Ungenauigkeit nach 3- bis 4-maligem Durchfahren der Spektren ist in der Figur 3 angegeben.

2.4. *Bestimmung der Komplexgleichgewichtskonstanten aus dem Zirkulardichroismus der CT-Bande.* Da für den Zirkulardichroismus eine dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz analoge Beziehung zwischen $(A_l - A_r)$, $[\Theta]$ und c gilt [16] [s. Gleichung (4)], können sofort Gleichungen hergeleitet werden, die analog zu den Beziehungen zur Bestimmung von K aus der Absorption [2] [14] [17] sind. Unter der begründeten Annahme [2], dass K nicht von der Wellenlänge abhängig ist, ist der Maximalwert der dichroitischen Absorptionsdifferenz $(A_l - A_r)_{1,2\text{max}}$ der Fläche $F_{1,2}$ unter der $(A_l - A_r)_{1,2}$ gegen λ -Kurve proportional. Um die experimentellen Fehler zu verringern, wurde K daher nach der Beziehung (5) bestimmt, welche die integrierte Fläche $F_{1,2}$ unter der CT-Bande zu den Konzentrationen analog zu (1) in Beziehung setzt:

$$\frac{F_{1,2}}{c_{1,2} \cdot c_{2,2}^\circ} = K \left(F_m \cdot \frac{F_{1,2}}{c_{1,2}^\circ} \right); \quad c_{2,2}^\circ \gg c_{1,2} \quad (5)$$

Die Grösse F_m ist die Fläche in cm^2 bei $\bar{s} = 1$. Sie entspricht, mit dem entsprechenden Skalendeckungsfaktor E multipliziert, dem Integral über die dichroitische Extinktionsdifferenz $\int (\epsilon_l - \epsilon_r) d\lambda = E \cdot F_m$. Daraus kann, unter der Voraussetzung einer symmetrischen Bandenform, die Rotationsstärke [18] der intermolekularen CT-Bande nach (6) berechnet werden:

$$R = 2,295 \cdot 10^{-39} \int [(\epsilon_l - \epsilon_r)/\lambda] d\lambda = 2,295 \cdot 10^{-39} \cdot \frac{E \cdot F_m}{\lambda_0} \quad (6)$$

Die Einheit von R ist $\text{erg} \cdot \text{cm}^3$. Der Skalenfaktor wurde für unsere Experimente zu $E = 4 \times 10^{-10}$ bestimmt ($1\text{ cm}_{\text{horiz.}} = 20\text{ nm}$, $1\text{ cm}_{\text{vert.}} = 0,0002$).

Die experimentellen Fehler sind infolge der recht kleinen Effekte etwas grösser als bei der Absorption und werden für die Bestimmung von K und F_m auf etwa $\pm 15\%$ geschätzt.

3. Resultate. – 3.1. *Intramolekularer Komplex I.* Der molare Extinktionskoeffizient von N^α-(4-Nitrophenyl)-*p*-dimethylamino-L-phenylalanin-methylester (I) in Äthanol ist in Fig. 1 als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Zum Vergleich enthält die Figur die Summe der Extinktionswerte der beiden Chromophoren von I, welche an den Verbindungen V und VI, ebenfalls in Äthanol, gemessen wurden. Die Differenz zwischen der Extinktion von I und der Summe der Extinktionen von V und VI ist strichpunktiert gezeichnet.

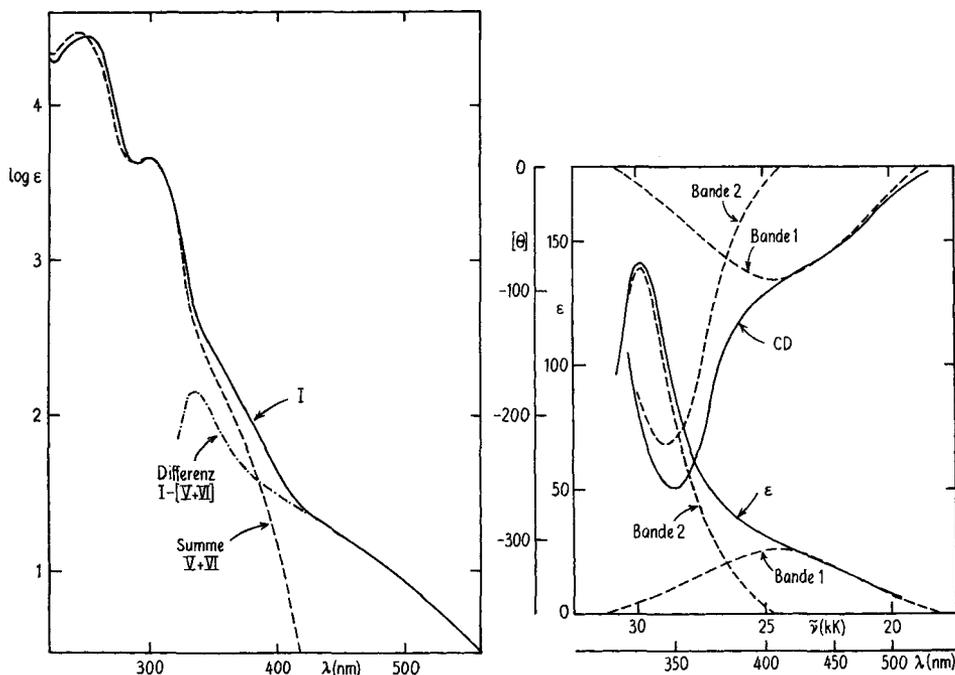


Fig. 1. Absorptionsspektrum von N^α -(4-Nitroptalyl)-*p*-dimethylamino-*L*-phenylalanin-methylester (I): (—); Summe der Spektren von N^α -(4-Nitroptalyl)-glycinäthylester (VI) und *N,N*-Dimethyl-amino-*p*-toluidin (V): (-----); Differenz zwischen Spektrum (I) und Summe von V und VI: (-·-·-) Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten. Lösungsmittel Äthanol, 25°

Fig. 2. Extinktion und Zirkulardichroismus der intramolekularen CT-Bande von N^α -(4-Nitroptalyl)-*p*-dimethylamino-*L*-phenylalanin-methylester (I)

Die Bestimmung der Extinktion aus Differenzabsorptionsspektren und des CD aus Fig. 3 ist im Text beschrieben. Aufspaltung in GAUSS'sche Banden (---). Abszisse: Wellenzahl in $\tilde{\nu}$ (kKaiser). Lösungsmittel Äthanol, 25°

Dieselbe Differenz wurde durch eine eigentliche Differenzabsorptionsmessung genau festgelegt. In zwei Tandemzellen (Schichtdicke je 2×1 cm) wurde der Absorptionsunterschied zwischen I plus Lösungsmittel gegen V und VI gemessen. Alle Konzentrationen betragen genau 0,00200 Mol/l. Fig. 2 zeigt diese Differenzextinktion gegen die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ aufgetragen.

Eine intuitive Zerlegung der Kurve in zwei GAUSS'sche Banden ergibt die Werte:

Intramolekularer CT-Komplex I: Absorption der CT-Banden 1 und 2

Bande 1:	$\tilde{\nu}_1^0 = 24\,550 \text{ cm}^{-1}$;	$\lambda_1^0 = 410 \text{ nm}$;	$\epsilon_1^0 = 27$;
	$\Delta_1^0 = 4\,000 \text{ cm}^{-1}$;	$f_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$;	$D_1 = 0,07 \cdot 10^{-36}$.
Bande 2:	$\tilde{\nu}_2^0 = 29\,850 \text{ cm}^{-1}$;	$\lambda_2^0 = 335 \text{ nm}$;	$\epsilon_2^0 = 140$;
	$\Delta_2^0 = 2\,000 \text{ cm}^{-1}$;	$f_2 = 2,1 \cdot 10^{-3}$;	$D_2 = 0,15 \cdot 10^{-36}$.

Hier ist Δ_k^0 die Halbwertsbreite der k -ten Bande nach $\epsilon_k = \epsilon_k^0 \cdot \exp[-(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_k^0)^2 / (\Delta_k^0)^2]$, f_k die Oszillatorstärke, die für GAUSS'sche Banden durch $f_k = 7,654 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon_k^0 \cdot \Delta_k^0$ gegeben ist [18], und D_k die Dipolstärke $D_k = 2,126 \cdot 10^{-30} \cdot f_k / \tilde{\nu}_k^0$ (Einheit: $\text{esu}^2 \cdot \text{cm}^2$) [18]. ϵ_k^0 und $\tilde{\nu}_k^0$ sind die Werte am Bandenzentrum.

In Fig.3a und 3b ist das *CD-Spektrum* von I auf der $\tilde{\nu}$ -Skala dargestellt. Der *kurzwellige Teil*, Fig.3a, besteht aus einer deutlichen Doppelbande, an welche sich kurzweilig noch weitere Banden anschliessen, welche aber wegen zu grosser experimenteller Fehler nicht verfolgt werden konnten.

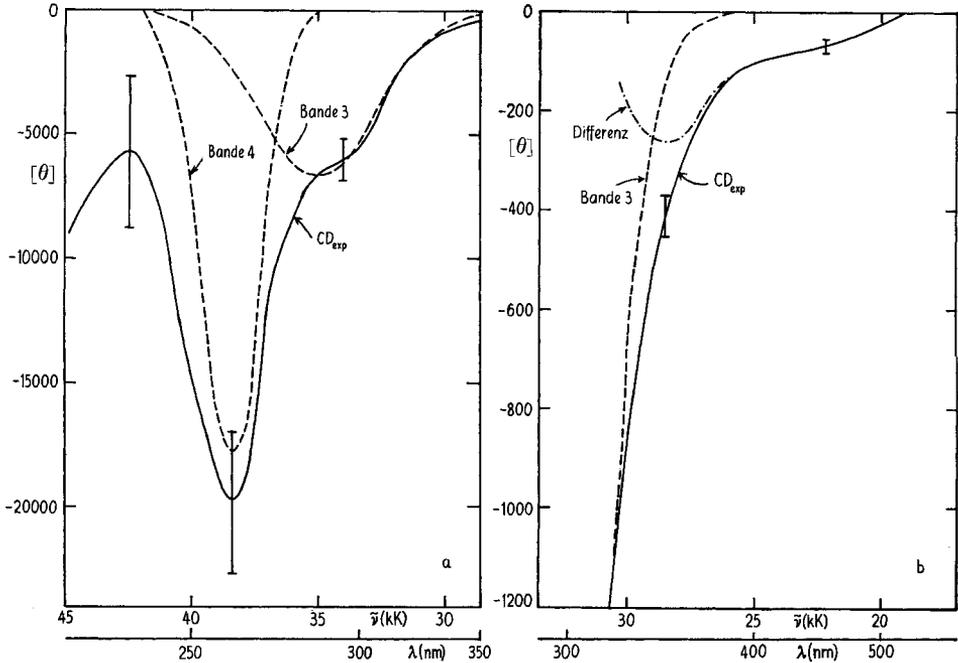


Fig. 3. *Zirkulardichroismus* von N^{α} -(4-Nitrophenyl)-*p*-dimethylamino-*L*-phenylalanin-methylester (I): (—)

Molekulare Elliptizität gegen Wellenzahl in kKaiser, a) im kurzwelligen Bereich, b) im langwelligen Bereich

Aufspaltung der kurzwelligen Doppelbande in 2 GAUSS'sche Banden (-----). Differenz zwischen beobachtetem CD und Flanke der Bande 3: (- - - - -). Lösungsmittel Äthanol, 25°

Eine Aufspaltung³⁾ dieser Doppelbande in 2 GAUSS'sche Banden $[\Theta]_k = [\Theta]_k^0 \times \exp[-(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_k^0)^2 / (\Delta_k^0)^2]$, ergibt die Werte:

Intramolekularer Komplex I: CD der kurzwelligen (nicht-CT) Banden

Bande 3:	$\tilde{\nu}_3^0 = 35\,000 \text{ cm}^{-1}$;	$\lambda_3^0 = 285 \text{ nm}$;	$[\Theta]_3^0 = -6\,800$;
	$\Delta_3^0 = 3\,310 \text{ cm}^{-1}$;	$R_3 = -7,9 \cdot 10^{-40}$;	
Bande 4:	$\tilde{\nu}_4^0 = 38\,500 \text{ cm}^{-1}$;	$\lambda_4^0 = 260 \text{ nm}$;	$[\Theta]_4^0 = -17\,800$;
	$\Delta_4^0 = 1\,600 \text{ cm}^{-1}$;	$R_4 = -9,1 \cdot 10^{-40}$,	

wobei R_k die Rotationsstärken der Banden nach $R_k = 2,295 \cdot 10^{-39} \int \frac{\Delta\epsilon}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \simeq 4,067 \cdot 10^{-39} \cdot [\Theta]_k^0 \cdot \Delta_k^0 / 3300 \cdot \tilde{\nu}_k^0$ sind [18] [19].

Da beim CD Differenzmessungen, so wie sie bei der Absorption ausgeführt wurden, für unsere Art von Systemen prinzipiell nicht möglich sind, wurde der Charge-

³⁾ Mit Hilfe eines Kurvenangleichungsprogrammes auf dem CDC-1604-Computer des Rechenzentrums der ETH.

Transfer-Anteil des CD durch Subtraktion ermittelt: In Fig. 3b ist die Differenz zwischen dem gemessenen CD und der langwelligen Flanke der starken CD-Bande 3 aufgetragen. Die Bande 4 fällt hier nicht mehr in Betracht. Dieselbe Differenz ist auch in Fig. 2 übertragen und in 2 GAUSS'sche Banden mit folgenden Parametern aufgespalten worden:

Intramolekularer Komplex I: CD der CT-Banden

Bande 1:	$\nu_1^0 = 24\,500\text{ cm}^{-1}$;	$\lambda_1^0 = 410\text{ nm}$;	$[\Theta]_1^0 = -92$;
	$\Delta_1^0 = 4\,000\text{ cm}^{-1}$;	$R_1 = -0,19 \cdot 10^{-40}$;	
Bande 2:	$\tilde{\nu}_2^0 = 29\,000\text{ cm}^{-1}$;	$\lambda_2^0 = 345\text{ nm}$;	$[\Theta]_2^0 = 222$;
	$\Delta_2^0 = 2\,300\text{ cm}^{-1}$;	$R_2 = -0,22 \cdot 10^{-40}$.	

Der Dissymmetriefaktor $g = \frac{\Delta\epsilon^0 \cdot \Delta_{\text{CD}}^0}{\epsilon^0 \cdot \Delta_{\text{Abs}}^0} = \frac{[\Theta]_1^0 \cdot \Delta_{\text{CD}}^0}{3300 \cdot \epsilon^0 \cdot \Delta_{\text{Abs}}^0}$ [20] [21] der CT-Bande 1 ist recht klein und beträgt $g = -1,0 \cdot 10^{-3}$.

Um die Beiträge der beobachteten CD-Banden zur optischen Rotation abzuklären, wurden die partiellen Rotationen aller vier Banden mit Hilfe der KRONIG-KRAMERS-Transformation (7) [21] [22] [23] berechnet, wobei $\Delta_{k,\lambda}^0$ die Halbwertsbreite bezüglich λ ist. In Regionen, welche weit vom Bandenzentrum entfernt sind, reduziert sich (7) auf Gleichung (8) [23].

$$[\Phi]_k = [\Theta]_k^0 \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[e^{-x^2} \int_0^x e^{t^2} dt - \frac{\Delta_{k,\lambda}^0}{2(\lambda + \lambda_k^0)} \right], \quad (7)$$

wobei

$$x = \frac{\lambda - \lambda_k^0}{\Delta_{k,\lambda}^0}$$

$$[\Phi]_k = [\Theta]_k^0 \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\Delta_{k,\lambda}^0}{\lambda_k^0} \cdot \frac{(\lambda_k^0)^2}{\lambda^2 - (\lambda_k^0)^2}. \quad (8)$$

Die gestrichelten Kurven in Fig. 4a und 4b geben die so gerechneten molekularen Drehungen wieder; die experimentellen Werte sind ausgezogen gezeichnet.

Um die offensichtlich sehr kleinen partiellen Rotationen der Banden 1 und 2 als Überlagerungen auf der experimentellen ORD-Kurve erkennen zu können, wurde letztere durch die 2-Term-DRUDE-Beziehung (9) angenähert, wobei die λ_k den Pikkwellenlängen der Banden 3 und 4 entsprechen, und die Koeffizienten nach dem Verfahren von SHECHTER & BLOUT [24] im Bereich 330 bis 550 nm zu $A_{260} = 1608$ und $A_{285} = 1067$ bestimmt wurden. Die Differenz zwischen der gemessenen ORD-Kurve und der 2-Term-DRUDE-Kurve ist ebenfalls in der Fig. 4 eingetragen.

$$[\Phi] = A_{260} \cdot \frac{\lambda_{260}^2}{\lambda^2 - \lambda_{260}^2} + A_{285} \cdot \frac{\lambda_{285}^2}{\lambda^2 - \lambda_{285}^2}. \quad (9)$$

3.2. *Andere intramolekulare Komplexe.* Neben dem intramolekularen Komplex I zeigen auch andere Verbindungen vom Typus der N^α-Phtalyl-L-aminosäuren [1] [2] eine optische Aktivität der intramolekularen CT-Bande. Allerdings sind CT-Absorption und -Zirkulardichroismus nicht bei allen ohne weiteres von den Eigenabsorptionen und -elliptizitäten der Donator- und Acceptor-Molekelteile abtrennbar und in einzelne GAUSS'sche Banden auftrennbar. Speziell bei den beiden Verbindungen mit dem

Tetrachlorphthalyl-Acceptor sind gewisse subjektive Fehler bei der Auftrennung nicht vermeidbar. Die Resultate sind in der Tabelle zusammengefasst.

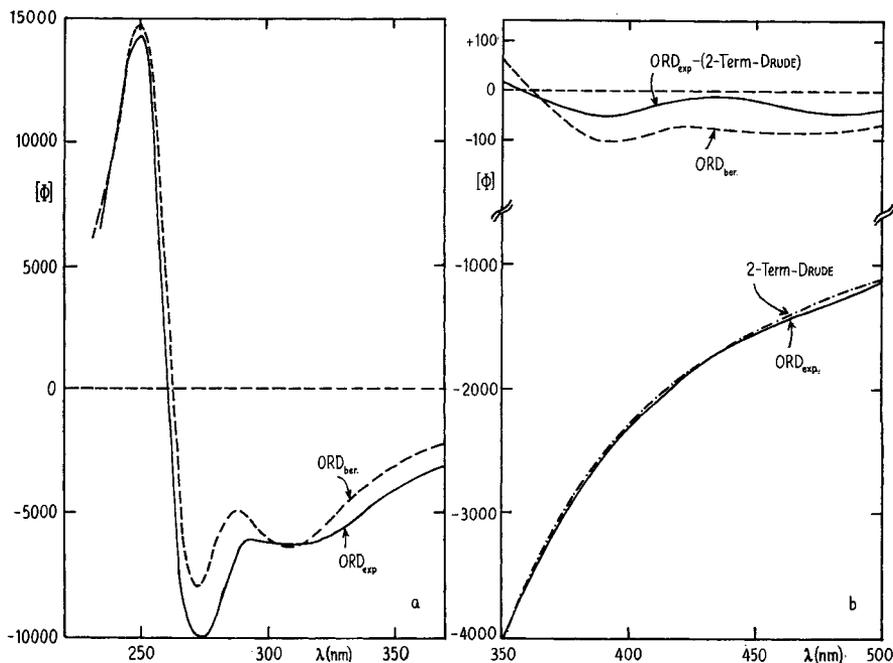


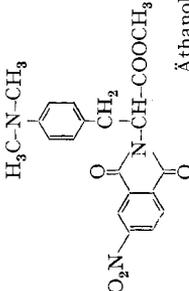
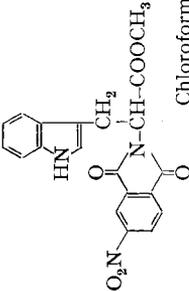
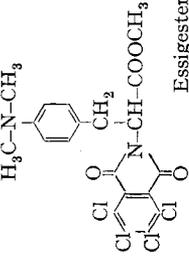
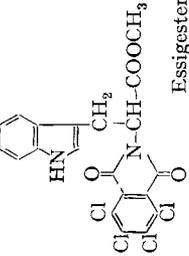
Fig. 4. ORD von N^α -(4-Nitroptalyl)-*p*-dimethylamino-*L*-phenylalanin-methylester (I)
Molekulare Drehung gegen Wellenlänge: (—)

- a) Kurzwelliger Bereich: Nach den Beziehungen (7) und (8) berechnete COTTON-Effekte der CD-Banden 3 und 4 (-----)
- b) Langwelliger Bereich: Nach den Beziehungen (7) und (8) berechnete COTTON-Effekte der CD-Banden 1 und 2: (-----); Angleichung der experimentellen Kurve durch 2-Term-DRUDE-Beziehung (9): (-----); Differenz zwischen beobachteter Rotation und 2-Term-DRUDE-Beziehung: (—). Lösungsmittel Äthanol, 25°

3.3. *Intermolekulare Komplexe.* Wenn in einer Mischreihe, bei der die Konzentration von 4-Nitroptalimid (III) konstant gehalten wird ($c_{10} = 0,0050\text{M}$), die Konzentration der Überschusskomponente N^α -Acetyl-*p*-dimethylamino-*L*-phenylalanin-methylester (II) erhöht wird (Lösungsmittel Chloroform), so erscheint eine braunrote Färbung, und es wird eine Serie von Spektren beobachtet, die sehr ähnlich derjenigen von Fig. 1 in der vorangegangenen Publikation [2] ist. Dort wurde mit demselben Acceptor der Donator *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin verwendet. Die Auswertung der experimentellen Daten nach Gleichung (1) ist in Fig. 5 dargestellt.

Dabei ist $A_{1,2}$ die nach (2) nur für die Donatorabsorption $c_{20} \cdot \epsilon_2$ (es ist $c_{20} \gg c_{1,2}$) korrigierte Komplexabsorption bei 475 nm (die Acceptorlösung absorbiert bei dieser Wellenlänge nicht). Die lineare Regression nach der Summe der kleinsten quadrati-

Intramolekulare EDA-Komplexe: Absorption und Zirkulardichroismus der aufgetrennten CT-Banden

Substanz/Lösungsmittel	Absorption	Zirkulardichroismus
 <p>H₃C-N-CH₃ Äthanol</p>	<p>Doppelbande $\lambda_1^0 = 410$ nm; $\epsilon_1^0 = 27$; $\Delta_1^0 = 80$ nm $\lambda_2^0 = 335$ nm; $\epsilon_2^0 = 140$; $\Delta_2^0 = 24$ nm</p>	<p>Doppelbande $\lambda_1^0 = 410$ nm; $[\Theta]_1^0 = -92$; $\Delta_1^0 = 80$ nm $\lambda_2^0 = 345$ nm; $[\Theta]_2^0 = -222$; $\Delta_2^0 = 30$ nm</p>
 <p>Chloroform</p>	<p>Doppelbande $\lambda_1^0 = 380$ nm; $\epsilon_1^0 = 78$; $\Delta_1^0 = 50$ nm $\lambda_2^0 = 335$ nm; $\epsilon_2^0 = 80$; $\Delta_2^0 = 20$ nm</p>	<p>Einfache Bande $\lambda_1^0 = 400$ nm; $[\Theta]_1^0 = -325$; $\Delta_1^0 = 45$ nm</p>
 <p>Essigester</p>	<p>Doppelbande*) $\lambda_1^0 \sim 420$ nm; $\epsilon_1^0 = 22$; $\Delta_1^0 = 75$ nm $\lambda_2^0 \sim 350$ nm; $\epsilon_2^0 \sim 30$; $\Delta_2^0 \sim 30$ nm</p>	<p>Doppelbande*) $\lambda_1^0 \sim 430$ nm; $[\Theta]_1^0 \sim -70$; $\Delta_1^0 \sim 50$ nm $\lambda_2^0 \sim 360$ nm; $[\Theta]_2^0 \sim -200$; $\Delta_2^0 \sim 40$ nm</p>
 <p>Essigester</p>	<p>wahrscheinlich Doppelbande*) $\lambda_1^0 \sim 400$ nm; $\epsilon_1^0 \sim 75$; $\Delta_1^0 \sim 50$ nm $\lambda_2^0 \sim 350$ nm; $\epsilon_2^0 \sim 120$; $\Delta_2^0 \sim 30$ nm</p>	<p>Einfache Bande, unsymmetrisch*) $\lambda_1^0 = 400$ nm; $[\Theta]_1^0 = -700$; $\Delta_1^0 \sim 60$ nm</p>

*) Struktur der Bande schwierig zu erkennen, Aufspaltung in Einzelbanden fraglich.

schen Abweichungen ergibt die eingezeichnete Gerade mit den Komplexkonstanten bei 25°C:

$$K \cdot \varepsilon_{1,2}^{475 \text{ nm}} = 524 \pm 20; \quad \varepsilon_{1,2}^{475 \text{ nm}} = 150 \pm 15 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm};$$

$$K^{25^\circ} = 3,5 \pm 0,35 \text{ l/Mol}; \quad \bar{s}_{\text{max}} = 0,62.$$

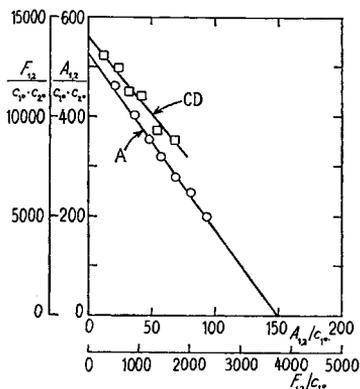


Fig. 5. Auswertung des EDA-Komplexes zwischen 4-Nitroptthalimid (III) plus *N*^α-Acetyl-*p*-dimethylamino-*L*-phenylalanin-äthylester (II) in Chloroform bei 25°

A: Aus der Absorption bei 475 nm nach Gleichung (1). $c_{1^\circ} = 0,00502 \text{ M}$, c_{2° variiert zwischen 0,045 M und 0,467 M, $\bar{s}_{\text{max}} = 0,62$. y -Achsenabschnitt = $K \cdot \varepsilon_{1,2}$, Steigung = $-K$, x -Achsenabschnitt = $\varepsilon_{1,2}$.

CD: Aus der Fläche der CD-Kurve nach Gleichung (5) (äussere Skalen). $c_{1^\circ} = 0,0156 \text{ M}$, c_{2° variiert zwischen 0,0248 M und 0,196 M, $\bar{s}_{\text{max}} = 0,38$. Steigung = $-K$, x -Achsenabschnitt = F_m .

Das Spektrum bei der höchsten Donatorkonzentration wurde nach (2) für die Komponentenabsorptionen korrigiert und auf $\varepsilon_{1,2}$ umgerechnet. Es ist in Fig. 6 abgebildet und enthält eine gut sichtbare CT-Bande, an welche sich kurzwellig noch mindestens eine weitere Bande anschliesst, die aber nicht vollständig erhalten werden kann. Die Kenndaten für die langwellige Bande 1 können abgeschätzt werden zu:

Intermolekularer CT-Komplex II + III: Absorption der CT-Bande 1

$$\tilde{\nu}_1^0 = 21000 \pm 500 \text{ cm}^{-1}; \quad \lambda_1^0 = 475 \pm 5 \text{ nm}; \quad \varepsilon_1^0 = 150;$$

$$\Delta_1^0 = 3500 \text{ cm}^{-1}; \quad f_1 = 4,0 \cdot 10^{-3}; \quad D_1 = 0,40 \cdot 10^{-36}.$$

Im *Zirkulardichroismus* erscheint bei der Zugabe desselben (optisch aktiven) Donators (II) im Überschuss zu einer verdünnten Lösung des inaktiven Acceptors (III) eine einzige unstrukturierte und symmetrische CD-Bande bei $\tilde{\nu}^\circ = 20600 \text{ cm}^{-1}$, deren Intensität mit steigender Donatorkonzentration zunimmt. Der reine Donator weist hier keinen messbaren CD auf, deshalb muss diese neuentstandene Bande auf eine optische Aktivität der CT-Bande zurückgeführt werden. Die Auswertung des Komplexes nach Beziehung (5) ist ebenfalls in Fig. 5 dargestellt. Die Steigung der berechneten besten Geraden durch die Messpunkte liefert die Komplexgleichgewichtskonstante zu $K^{25^\circ} = 3,2 \pm 0,5 \text{ l/Mol}$, und aus dem y -Achsenabschnitt folgt $F_m = 4450 \text{ cm}^2$. Daraus berechnet sich die Rotationsstärke nach (6) zu $R = -0,84 \cdot 10^{-40} \text{ erg} \times \text{cm}^3$.

Aus dem CD-Spektrum bei der höchsten Donatorkonzentration ($c_{1,0} = 0,0156\text{M}$, $c_{2,0} = 0,196\text{M}$, $c_{1,2} = 0,00635\text{M}$, $\bar{s} = 0,41$; es wird das verlässlichere $K = 3,5$ aus der Absorption verwendet) wurde die molekulare Elliptizität der CT-Bande, bezogen auf $c = c_{1,2}$, nach (4) als Funktion der Wellenlänge berechnet und in Fig.6 dargestellt.

Es ergeben sich die Parameter:

Intermolekularer CT-Komplex II + III: CD der CT-Bande 1

$$\bar{\nu}_1^0 = 20600 \pm 500 \text{ cm}^{-1};$$

$$\lambda_1^0 = 485 \pm 5 \text{ nm};$$

$$[\Theta]_1^0 = -405;$$

$$A_1^0 = 3500 \text{ cm}^{-1};$$

$$R_1 = -0,84 \cdot 10^{-40};$$

$$g_1 = -8,2 \cdot 10^{-4}.$$

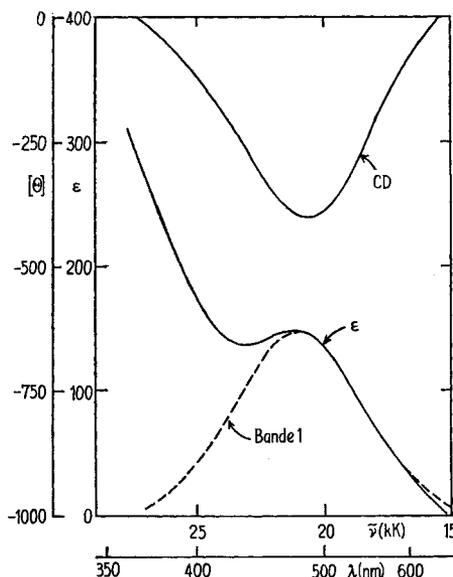


Fig.6. Absorption und Zirkulardichroismus der intermolekularen CT-Banden des Komplexes 4-Nitroptalimid (III) plus *N*^α-Acetyl-*p*-dimethylamino-*L*-phenylalanin-äthylester (II) in Chloroform
 ϵ : Extinktion nach $\epsilon_{1,2} = A_{1,2}/c_{1,2}$ aus der experimentellen Kurve berechnet, wobei $A_{1,2}$ die nach (2) korrigierte CT-Absorption ist;

CD: Molekulare Elliptizität nach (4) aus dem beobachteten CD berechnet, wobei $c = c_{1,2}$.

4. Diskussion. – 4.1. *Absorption.* Das Absorptionsspektrum von *N*^α-(4-Nitroptalyl)-*p*-dimethylamino-*L*-phenylalanin-methylester (I), der Modellspezies für intramolekulare CT-Komplexe, zeigt zwei deutlich sichtbare Maxima bei 250 und 300 nm, eine schwache Schulter um 360 nm und eine ausgeprägte Schulter oberhalb 400 nm (s. Fig. 1). Die drei ersterwähnten Maxima sind auch bei der Summe der Einzelspektren der beiden Chromophoren von I zu beobachten. Dabei enthält das 250-nm-Maximum Anteile der «C-Bande» [25] des *N,N*-Dimethylanilins ($\lambda_{max} = 253 \text{ nm}$, $\epsilon_{max} = 12040$) und der «Bande III» [26] des Nitrobenzolsystems, welche im Nitroptalylchromophor bei etwa 253 nm ($\epsilon_{max} = 20400$) auftritt. Auch das Maximum bei 300 nm besteht aus Anteilen beider Chromophore, nämlich der «D-Bande» des *N,N*-Dimethylanilins ($\lambda_{max} = 309 \text{ nm}$, $\epsilon_{max} = 2000$) und der «Bande II» ($\lambda_{max} = 296 \text{ nm}$, $\epsilon_{max} = 2950$) des Nitroptalyls. Die Schulter bei 360 nm entspricht der schwachen «Bande I» des Nitrobenzols und dürfte $n - \pi^*$ -Charakter haben [26].

Beim Vergleich des aufgetrennten intramolekularen CT-Spektrums (Fig. 2) mit dem Spektrum des intermolekularen Komplexes (Fig. 6) fällt auf, dass beide Spektren aus mindestens 2 Banden bestehen. Die längerwellige Bande ist in beiden Fällen recht gut erkennbar, und darf wohl als eigentliche CT-Bande [3] [6] angesprochen werden, welche dem Elektronenübergang aus dem höchsten besetzten Donatororbital (Ionisationsenergie $I_{\text{DMpT}} = 7,1$ eV, eigene Messungen gemäss dem von BRIEGLER [27] und CHATTERJEE [28] beschriebenen Verfahren) in das niedrigste unbesetzte Acceptororbital (Elektronenaffinität $E_{A, 4\text{NO}_2\text{-PhT}} = 0,48$ eV, eigene Messungen) entspricht.

Die hypsochrome Verschiebung der intramolekularen Bande 1 um ca. 80 nm gegenüber der entsprechenden Bande im intermolekularen Komplex muss wohl in der Hauptsache auf den Winkel von 39° zwischen den beiden π -Systemen im intramolekularen Komplex zurückgeführt werden, welcher eine Vergrösserung des Abstandes R zwischen den aromatischen Zentren gegenüber dem Gleichgewichtsabstand im intermolekularen Komplex bewirkt. Dies verkleinert den COULOMB-Term in der Näherung für die Übergangsenergie [3] [4] [29]:

$$h \nu_{\text{CT}} = I_D - E_A - e_0^2/R, \quad (10)$$

und führt somit zu einer Blauverschiebung. Weitere Beiträge zur Blauverschiebung liefern Änderungen der gegenseitigen Orientierung von Donator und Acceptor (Verschiebung, Verdrehung) [29].

Ob die kürzerwelligen Banden in Fig. 2 und 6 ebenfalls als CT-Banden angesprochen werden dürfen, muss im Moment noch dahingestellt bleiben. Es scheint wahrscheinlich, dass diese Banden nicht einer Elektronenübertragung aus dem zweithöchsten besetzten Donatororbital in das niedrigste unbesetzte Acceptororbital entsprechen, denn aus Photoionisationsmessungen [30] folgt ein Unterschied der beiden vertikalen Ionisationspotentiale des *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidins von 1,58 eV, wonach eine viel grössere Aufspaltung der Banden ($\Delta\tilde{\nu} = 12700$ cm^{-1}) als die beobachtete ($\Delta\tilde{\nu} = 5300$ cm^{-1}) erwartet würde [31]. Da auch in andern intra- und intermolekularen Komplexen mit demselben Acceptoranteil (4-Nitrophtalyl) aber verschiedenen Donatoranteilen (DMpT, Indol, Hexamethylbenzol) Doppelbanden mit Aufspaltungen zwischen 3000 und 5000 cm^{-1} beobachtet werden (z.B. Tabelle, und unveröffentlichte Ergebnisse), ist die kurzwellige Bande 2 eher durch einen Elektronenübergang in das zweitniedrigste unbesetzte Acceptororbital zu erklären. Es lässt sich aber auch nicht ausschliessen, dass Bande 2 zum Teil auf eine durch Komplexbildung bedingte bathochrome und hyperchrome Verschiebung der im selben Wellenlängengebiet absorbierenden lokalen $n - \pi^*$ -Excitation des Acceptors zurückzuführen ist.

4.2. Optische Aktivität. Der Zirkulardichroismus des intramolekularen Komplexes I weist zwei starke negative Banden im kurzwelligen Gebiet auf (Fig. 3a, Banden 3 und 4), welche eindeutig nicht durch CT verursacht werden. Es ist aber nicht ohne weiteres möglich, die partiellen Beiträge der beiden Chromophoren zu diesen Banden zu bestimmen, da ihre Absorptionsspektren zu stark überlappen.

Das mit Hilfe der KRONIG-KRAMERS-Transformation berechnete kurzwellige ORD-Spektrum deckt sich sehr befriedigend mit dem gemessenen (s. Fig. 4a). Dies ist als Bestätigung recht wertvoll, da die Richtigkeit der in Fig. 3b ausgeführten Differenzbildung von den genauen Parametern der Bande 3 abhängig ist. Infolge der in

Fig. 3 angedeuteten experimentellen Fehler besteht aber trotzdem eine gewisse Unsicherheit bei der Differenzbildung im Gebiet zwischen 27000 und 31000 cm^{-1} , so dass das kurzwellige CD-Maximum der intramolekularen CT-Bande 2 in Betrag und Lage nicht ganz genau festlegbar ist. Die Fehler sind aber doch klein genug um eindeutig erkennen zu lassen, dass tatsächlich eine CD-Doppelbande vorliegt, welche überzeugend mit dem entsprechenden Absorptionsspektrum übereinstimmt (Fig. 2).

Die mit der KRONIG-KRAMERS-Transformation berechneten Rotationen der CD-Banden 1 und 2 sind sehr klein (Fig. 4 b). Es ist deshalb nicht erstaunlich, dass sie im gemessenen ORD-Spektrum neben der starken negativen Hintergrundrotation nur mit Mühe erkannt werden können. Das von BRIEGLEB, KUBALL & HENSCHEL [11] beschriebene Verfahren zur Ermittlung der partiellen Rotation der CT-Bande durch Vergleich mit der Rotation des optisch aktiven Partners ist für starre Komplexeilnehmer (Kampfer, Fenchon) geeignet, kann jedoch bei unseren beweglichen Systemen nicht angewendet werden. Zudem würde sich für den intramolekularen Komplex I prinzipiell kein äquivalentes Vergleichssystem mit derselben Eigenrotation aber ohne CT-COTTON-Effekt finden lassen. Die in Fig. 4 b ausgeführte Angleichung der experimentellen Kurve durch eine 2-Term-DRUDE-Kurve lässt aber doch den erwarteten doppelten CT-COTTON-Effekt erkennen, der knapp ausserhalb des Messfehlers liegt.

Die Bestimmung der Komplexgleichgewichtskonstanten und der Rotationsstärke eines intermolekularen EDA-Komplexes aus der Konzentrationsabhängigkeit des Zirkulardichroismus der CT-Bande ist unseres Wissens bis heute noch nicht beschrieben worden. Diese neue Methode liefert im Komplex zwischen II und III einen K -Wert, der ausgezeichnet mit dem aus der optischen Messung ermittelten K übereinstimmt. Es ist also zu erwarten, dass die Methode auch für andere Komplexe, bei denen der eine Partner optisch aktiv ist, oder bei denen ein optisch inaktiver Partner sich in einer optisch aktiven Umgebung (Polypeptid, Protein) befindet, anwendbar ist. Die Bedingungen für die Auswertbarkeit eines Komplexes sind im Prinzip dieselben wie bei der Absorptionsmethode: a) Vorhandensein einer von den Komponentenabsorptionen genügend getrennten CT-Bande; b) genügende Löslichkeit der Überschusskomponente, so dass bei bewiesener stöchiometrischer Zusammensetzung der Komplexe (1:1- oder 1:2-Komplexe) mindestens 20%, andernfalls mindestens 75% der Sättigungskurve erreicht werden kann [15]; dazu kommt: c) der Dissymmetriefaktor der CT-Bande sollte (bei der mit unserer Messapparatur erreichbaren Genauigkeit) mindestens 3 bis $5 \cdot 10^{-4}$ betragen.

Es sollte im Prinzip keine Rolle spielen, ob der optisch aktive oder inaktive Partner als Überschusskomponente gewählt wird. Allfällige Beiträge zum gemessenen ($A_l - A_r$), die vom Zirkulardichroismus der zugefügten Überschusskomponente herühren, können in gleicher Weise wie bei der Absorption berücksichtigt werden [vgl. Beziehung (2)].

Die hier beschriebene Methode bietet den Vorteil, dass K und R (bzw. $[\Theta]_D^\circ$, wenn die Auswertung bei einer einzigen Wellenlänge erfolgt) im selben Experiment bestimmt werden können, ohne dass zur Berechnung der Komplexkonzentration $c_{1,2}$ optische Hilfsmessungen ausgeführt werden müssen [11] [32]. Die Beschränkung der Methode zeigt sich indessen, indem nicht bei allen Komplexen, bei denen eine optische Aktivität erwartet wird, eine solche auch wirklich gefunden wird. So konnte die äusserst schwache CD-Bande im Komplex mit dem zum ersten Komplex reziproken ($D - A$)-

Paar IV und V nicht quantitativ ausgewertet werden ($g \leq 5 \cdot 10^{-5}$), obwohl Absorptionsbanden von ungefähr gleicher Intensität wie beim ersten Komplex vorlagen. BRIEGLEB, KUBALL & HENSCHEL [11] haben ebenfalls einige Komplexe beschrieben, bei denen der erwartete Zirkulardichroismus ausblieb.

Um das Auftreten des Zirkulardichroismus im einen Komplex und das Ausbleiben im reziproken Komplex mit Hilfe einer der Theorien über optische Aktivität [12] [16] [22] [33] erklären zu können, sollten sowohl die Beträge μ_e und μ_m der elektrischen und magnetischen Übergangsmomente als auch der Winkel ϑ zwischen den dazugehörigen Vektoren bekannt sein. Aus der Dipolstärke des Komplexes zwischen II und III lässt sich nach $\mu_e \simeq D^{1/2}$ [34] das elektrische Moment zu $\mu_e = 0,63$ Debye berechnen. Da das elektrische Moment der beiden betrachteten Komplexe in derselben Größenordnung liegt, muss der grosse Unterschied der Rotationsstärken von Unterschieden im Faktor $\mu_m \cdot \cos \vartheta$ herrühren, da die Beziehung $R = \mu_e \cdot \mu_m \cdot \cos \vartheta$ gilt [11]. Vorderhand besitzen wir jedoch keine Anhaltspunkte über die bevorzugte gegenseitige Lage der Donatoren und Acceptoren, bzw. der Übergangsmomente, so dass eine theoretische Deutung noch nicht möglich ist. Das Auftreten einer zirkulardichroitischen Doppelbande im intramolekularen Komplex, aber nur einer einfachen Bande im intermolekularen Komplex, kann darin begründet sein, dass der Faktor $\mu_m \cdot \cos \vartheta$ bei der kurzwelligen CT-Bande 2 des intermolekularen Komplexes aus geometrischen Gründen verschwindend klein wird.

Ich danke den Herren Proff. R. SCHWYZER und G. WAGNIÈRE, Dr. D. A. DERANLEAU und P. SCHILLER für anregende Diskussionen im Verlaufe dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J.-P. CARRIÓN, B. DONZEL, D. DERANLEAU, P. MOSER & R. SCHWYZER, Proc. VIII. Europ. Peptide Symposium, September 1966, Noordwijk, S.177, North-Holland Publ. Co., 1967.
- [2] J.-P. CARRIÓN, D. DERANLEAU, B. DONZEL, K. ESKO, P. MOSER & R. SCHWYZER, *Helv.* 51, 459 (1968).
- [3] G. BRIEGLEB, «Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe», Springer Verlag, Berlin 1961.
- [4] R. S. MULLIKEN & W. B. PERSON, *Annu. Rev. physic. Chemistry* 13, 107 (1962).
- [5] L. J. ANDREWS & R. M. KEEFER, «Molecular Complexes in Organic Chemistry», Holden-Day Inc., San Francisco, London, Amsterdam 1964.
- [6] R. S. MULLIKEN, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 811 (1952); *J. physic. Chemistry* 56, 801 (1952).
- [7] M. J. S. DEWAR & A. R. LEPLEY, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 4560 (1961).
- [8] W. N. WHITE, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 2912 (1959); S. SHIFRIN, *Biochemistry* 3, 829 (1964); *Biochim. biophysica Acta* 96, 173 (1965); M. SHINITZKY & R. GOLDMAN, *Europ. J. Biochemistry* 3, 139 (1967); M. OKI & K. MUTAI, *Tetrahedron Letters* 76, 2016 (1968).
- [9] TH. FÖRSTER, *Naturwiss.* 33, 166 (1946); *Ann. Physik* 2, 55 (1947); «Fluoreszenz Organischer Verbindungen», Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951; S. A. LATT, H. T. CHEUNG & E. R. BLOUT, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 995 (1965); L. STRYER & R. P. HAUGHLAND, *Proc. natl. Acad. Sci. USA* 58, 719 (1967); R. H. CONRAD & L. BRAND, *Biochemistry* 7, 777 (1968).
- [10] G. BRIEGLEB & H. G. KUBALL, *Angew. Chem.* 76, 228 (1964).
- [11] G. BRIEGLEB, H. G. KUBALL & K. HENSCHEL, *Z. physikal. Chem. [NF]* 46, 229 (1965).
- [12] W. KUHN, *Annu. Rev. physic. Chemistry* 9, 417 (1958).
- [13] I. LISTOWSKY, S. ENGLAND, J. J. BETHEIL & S. SEIFTER, *Biochemistry* 5, 2548 (1966).
- [14] R. FOSTER, D. L. HAMMICK & A. A. WARDLEY, *J. chem. Soc.* 1953, 3817.
- [15] D. A. DERANLEAU, *J. Amer. chem. Soc.*, eingesandt.
- [16] W. KUHN & K. FREUDENBERG, *Hand- und Jahrbuch der chem. Physik* 8, 1 (1932).
- [17] H. A. BENESI & J. R. HILDEBRAND, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 2703 (1949); R. L. SCOTT, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 75, 787 (1956).

- [18] I. TINOCO JR., in «Molecular Biophysics», B. PULLMAN & M. WEISSBLUTH, Eds., Academic Press, New York 1965.
- [19] W. MOFFITT & A. MOSCOWITZ, J. chem. Physics 30, 648 (1959).
- [20] W. KUHN, Trans. Farad. Soc. 46, 293 (1930).
- [21] W. KUHN, Z. physikal. Chem. (Leipzig) 30, 356 (1935); W. KUHN & E. BRAUN, *ibid.* (B) 8, 281 (1930).
- [22] A. MOSCOWITZ in «Optical Rotatory Dispersion», C. DJERASSI Ed., McGraw-Hill Book Co., New York 1960; Advances chem. Physics 4, 67 (1962).
- [23] S. BEYCHOK & G. D. FASMAN, Biochemistry 3, 1675 (1964).
- [24] E. SHECHTER & E. R. BLOUT, Proc. natl. Acad. Sci. USA 51, 695 (1964).
- [25] H. H. JAFFÉ & M. ORCHIN, «Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy», J. Wiley & Sons, Inc., New York 1962.
- [26] H. LABHART & G. WAGNIÈRE, Helv. 46, 1314 (1963).
- [27] G. BRIEGLEB, Angew. Chem. 76, 326 (1964).
- [28] S. CHATTERJEE, Science 157, 314 (1967).
- [29] S. IWATA, J. TANAKA & S. NAGAKURA, J. Amer. chem. Soc. 89, 2813 (1967).
- [30] A. D. BAKER, D. P. MAY & D. W. TURNER, J. chem. Soc. (B) 1968, 22.
- [31] T. C. BEAUMONT & K. M. C. DAVIS, Nature 218, 865 (1968).
- [32] H. G. KUBALL & K. HENSCHEL, Z. physikal. Chem. [NF] 50, 60 (1966).
- [33] W. KAUZMANN, «Quantum Chemistry», Academic Press, New York 1957; D. J. CALDWELL & H. EYRING, Annu. Rev. phys. Chemistry 15, 281 (1964).
- [34] R. S. MULLIKEN, J. chem. Physics 7, 14 (1939).

214. Zur Thermodynamik der Metallcarbonate

2. Mitteilung [1]

Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (Malachit) und $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (Azurit) bei 25 °C

von P. Schindler, M. Reinert und H. Gamsjäger

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie
der Universität Bern

(21. IX. 68)

Summary. The solubilities of $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (malachite) and $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (azurite) have been studied at 25 °C in solutions of the constant ionic strength 0,2M consisting primarily of sodium perchlorate. From experimental data the following values for equilibrium constants and GIBBS energies of formation are deduced:

Malachite: $\log[\text{Cu}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{1/2} [\text{H}^+]^{-2} = 6,74 \pm 0,04$ ($I = 0,2\text{M}$), $6,49 \pm 0,04$ ($I = 0$); $\Delta G_{298,2}^\circ = -215,42 \pm 0,11$ kcal/mol.

Azurite: $\log[\text{Cu}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{2/3} [\text{H}^+]^{-2} = 6,72 \pm 0,03$ ($I = 0,2\text{M}$), $6,47 \pm 0,03$ ($I = 0$); $\Delta G_{298,2}^\circ = -341,99 \pm 0,12$ kcal/mol.

Predominance area diagrams for the ternary system Cu^{2+} - H_2O - $\text{CO}_2(\text{g})$, including CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, Cu^{2+} and $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, are given.

1. Einleitung. – Die Hydroxidcarbonate des zweiwertigen Kupfers sind wichtige Kupfererze. Sie werden in zahlreichen Lagerstätten, als Oxydationsprodukte ursprünglich sulfidischer Phasen wie CuFeS_2 , angetroffen. Malachit entsteht ferner bei der atmosphärischen Korrosion des Kupfers und findet sich gelegentlich in korrodierten Kupferrohren [2]. Über die thermodynamischen Eigenschaften der beiden Verbindun-